

⑫ 公開特許公報(A) 平2-255761

⑬ Int. Cl.⁴

C 08 L 77/00

識別記号

LQR A
KKR B

庁内整理番号

7038-4J
7038-4J

⑭ 公開 平成2年(1990)10月16日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 ポリアミド樹脂組成物

⑯ 特 願 平1-77792

⑰ 出 願 平1(1989)3月29日

⑱ 発 明 者 坂 三 男 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内
⑱ 発 明 者 青 山 彰 夫 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内
⑱ 発 明 者 土 川 秀 治 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内
⑲ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号

明 細 書

1. 発 明 の 名 称

ポリアミド樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

ポリテトラメチレンアジバミド(a)50～80重量%、マイカ(b)15～45重量%、およびエポキシ基、酸無水物基、カルボキシ基、アミノ基から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する化合物によって変性されたゴム質重合体(c)5～20重量%を熔融混合してなることを特徴とするポリアミド樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

a. 産業上の利用分野

本発明は、耐熱性、寸法安定性に優れ、耐衝撃性の改良されたポリアミド樹脂組成物に関する。

b. 従来の技術

テトラメチレンジアミンとアジピン酸およびそれらの機能誘導体からなるポリアミド樹脂は、ナイロン46樹脂として知られている。

このナイロン46樹脂は、引張強度、曲げ強度などの機械的強度に優れ、また耐熱性、摺動特性などに優れているために、有用なエンジニアリングプラスチックとしてその実用上の価値が大きい。しかし、ナイロン46樹脂は寸法安定性が劣るという欠点を持っている。この欠点を改良するために、ミネラル強化剤などを添加する方法があるが、この方法では耐衝撃性は十分には改良されない。

c. 発明が解決しようとする問題点

本発明者らは、ナイロン46樹脂に各種無機物充填剤を添加し、寸法安定性の改良を試みたが、得られた樹脂の耐衝撃性の向上は見られず、実用の供し得なかった。

そこで本発明者らは、耐熱性、寸法安定性および耐衝撃性に優れた熱可塑性樹脂組成物について鋭意検討した結果、ナイロン46樹脂にマイカおよび特定な変性ゴム質重合体を熔融混合することにより、従来にない性能を有する熱可塑性樹脂組成物が得られることを見出し、本発明に到達した。

d. 問題点を解決するための手段

本発明は、ポリテトラメチレンアジバミド(a) 50～80重量%、マイカ(b) 15～45重量%、およびエポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基、アミノ基から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する化合物によって変性された変性ゴム質重合体(c) 5～20重量%を熔融混合してなることを特徴とするポリアミド樹脂組成物を提供するものである。

以下、さらに詳細に本発明を説明する。

本発明の(a)成分として用いられるナイロン46樹脂は、下記の一般式

$$\text{—NH—(CH}_2\text{)}_4\text{—NH—CO—(CH}_2\text{)}_4\text{—CO—}$$

を有するもので、分子量からいえば相対粘度(η_{rel} :測定温度30℃、97%硫酸を使用し、濃度1g/100mlで測定)が2～4.5の範囲のものが好ましく、さらに好ましくは2.5～3.5、特に好ましくは3～3.5の範囲にあるものである。

(a)成分であるナイロン46の使用量は50

～80重量%であり、好ましくは60～75重量%である。使用量が50重量%未満では耐衝撃性や成形性などが著るしく低下し、また、80重量%を超えた場合は寸法安定性の改良効果がみられない。

本発明に用いる(b)成分のマイカは、例えば、 $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ で表わされるアルミナケイ酸塩であり、比重2.74～2.95、粒径20～600 μ 、モース硬度2.4～3などの特性を持つフレーク状のミネラル充填剤が好ましい。また、マイカは必要に応じてシランカップリング剤などで前処理したものも使用することができる。

(b)成分であるマイカの使用量は15～45重量%であり、好ましくは25～35重量%である。使用量が15重量%未満では寸法安定性の改良効果が乏しく、また、45重量%を超えると耐衝撃性や成形外観などが低下して好ましくない。

本発明の(c)成分の変性ゴム質重合体のゴム質重合体は、ゴム状重合体、熱可塑性エラストマ

ー、またはこれらにスチレン系単量体を主成分とする単量体をグラフト重合して得られるグラフト共重合体を指し、ここにいうゴム状重合体、熱可塑性エラストマー、グラフト共重合体は、2種以上を混合して用いることもできる。

さらに詳しく説明すると、上記ゴム状重合体としては、ポリブタジエン、スチレンーブタジエン共重合体、アクリロニトリルーブタジエン共重合体、ポリイソブレンなどのジエン系ゴム、エチレンープロピレン共重合体やエチレンープロピレンーポリエン共重合体などのオレフィン系ゴム、ポリアクリル酸エステルなどのアクリル系ゴムなどが挙げられる。

また上記熱可塑性エラストマーとしては、スチレンーブタジエンブロック共重合体、水素化スチレンーブタジエンブロック共重合体、エチレンープロピレンエラストマー、スチレングラフトエチレンープロピレンエラストマー、熱可塑性ポリエステルエラストマー、エチレン系アイオノマー樹脂などがある。

なお、スチレンーブタジエンブロック共重合体には、ABA型、AB₂A型、ABA₂B₂型、ラジアルテブロック型などが含まれる。さらに、それらの水素化物も含まれる。

さらに上記グラフト共重合体とは、ラテックス状のゴム状重合体、熱可塑性エラストマーにスチレン系単量体を乳化グラフト重合することによって得た重合体、またはゴム状重合体、熱可塑性エラストマーをスチレン系単量体を主成分とする溶媒に溶解し、その溶液を塊状重合、溶液重合、懸濁重合などの方法により重合して得た重合体などをいう。

本発明において、上記ゴム質重合体などから変性ゴム質重合体(c)を製造する場合、エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基、アミノ基から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する化合物が用いられる。

変性ゴム質重合体の製造方法としては、①前記ゴム状重合体、熱可塑性エラストマーおよびグラフト共重合体の製造時に、上記官能基を有するビ

ニル化合物、連鎖移動剤、重合開始剤など、例えばエポキシ基含有不飽和化合物、酸無水物基含有不飽和化合物、カルボキシル基含有不飽和化合物、アミノ基含有不飽和化合物、カルボキシル基含有の連鎖移動剤、アミノ基含有の連鎖移動剤、カルボキシル基含有の重合開始剤、アミノ基含有の重合開始剤などを存在させて重合する方法、②上記ゴム状重合体、熱可塑性エラストマーおよびグラフト共重合体に①と同様の上記官能基を有するビニル化合物、連鎖移動剤、重合開始剤を添加する方法などがある。

①の製造法としては公知の重合法が適用され、例えば乳化重合法、懸濁重合法、溶液重合法、塊状重合法などがある。②の製造法には、必要に応じてパーオキシサイドの存在下に押出機、バンバリミキサー、ニーダーで混練する方法がある。

ここで用いられるパーオキシサイドとしては、公知の有機過酸化物のすべてが使用できる。

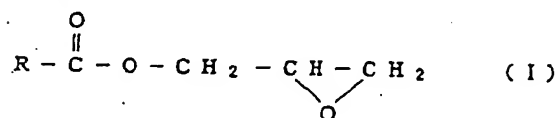
例えば、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、2, 5-

-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 2'-ビス(tert-ブチルパーオキシ)-p-ジイソプロピルベンゼンジクミルパーオキシサイド、ジ-tert-ブチルパーオキシサイド、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、1, 1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 4-ジクロルベンゾイルパーオキシサイド、ベンゾイルパーオキシサイド、p-クロルベンゾイルパーオキシサイド、アゾビスイソブチロニトリルなどであり、好ましくは2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3である。

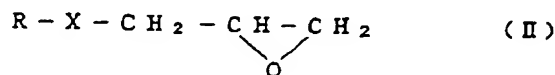
上記パーオキシサイドの使用量は、ゴム状重合体、熱可塑性エラストマーまたはグラフト共重合体100重量部に対し0.05重量部以上、好ましくは0.1~1重量部である。



エポキシ基含有不飽和化合物としては、例えば下記一般式(I)、(II)および(III)で表わさ

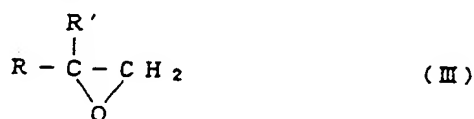
れるような不飽和グリシジルエステル類、不飽和グリシジルエーテル類、エポキシアルケン類、p-グリシジルスチレン類などの不飽和エポキシ化合物が挙げられる。



(Rはエチレン系不飽和結合を有するC₂~18の炭化水素基である。)



(Rはエチレン系不飽和結合を有するC₂~18の炭化水素基である。Xは-CH₂-O-、-O-またはである。)



(Rはエチレン系不飽和結合を有するC₂~18の炭化水素基である。R'は水素またはメチル基である。)

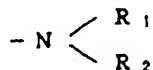
具体的には、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクレレート、イタコン酸グリシジルエステル類、ブテンカルボン酸エステル類、アリルグリシジルエーテル、2-メチルアリルグリシジルエーテル、スチレン-p-グリシジルエーテル、3, 4-エポキシブテン、3, 4-エポキシ-3-メチル-1-ブテン、3, 4-エポキシ-1-ペンテン、3, 4-エポキシ-3-メチルペンテン、5, 6-エポキシ-1-ヘキセン、ビニルシクロヘキセンモノオキシド、p-グリシジルスチレンなどが挙げられる。これらは1種または2種以上が使用できる。

酸無水物基含有不飽和化合物としては、無水マイレン酸、無水イタコン酸、クロル無水マイレン酸、無水シトラコン酸、ブテニル無水コハク酸、テトラヒドロ無水フタル酸などがあり、特に好ましい化合物としては、無水マイレン酸である。

これらの化合物は1種または2種以上で使用できる。

カルボキシル基含有不飽和化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸、イタコン酸、マイレン酸などがあり、好ましくはアクリル酸、メタクリル酸である。これらのカルボキシル基含有不飽和化合物は1種または2種以上で使用される。

アミノ基含有不飽和化合物としては、一般式



(式中、 R_1 は水素、メチル基、エチル基を表わし、 R_2 は水素、炭素数1~12のアルキル基、炭素数2~12のアルカノイル基、炭素数6~12のフェニル基、炭素数6~12のシクロアルキル基あるいはそれらの誘導体類を示す。) で表わされるアミノ基または置換アミノ基の少なくとも1種を有するビニル系単量体であり、具体例としては、アクリル酸アミノエチル、アクリル

酸プロピルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸アミノプロピル、メタクリル酸フェニルアミノエチルおよびメタクリル酸シクロヘキシルアミノエチルなどのアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル系誘導体類、N-ビニルジエチルアミンおよびN-アセチルビニルアミンなどのビニルアミン系誘導体類、アリルアミン、メタクリルアミンおよびN-メチルアリルアミンなどのアリルアミン系誘導体類、アクリルアミドおよびN-メチルアリルアミンなどのアクリルアミド系誘導体およびp-アミノスチレンなどのアミノスチレン類などが用いられる。なかでもアリルアミン、メタクリル酸アミノエチル、メタクリル酸アミノプロピルおよびアミノスチレンなどが、工業的規模で経済的に入手できることから、特に好ましく用いられる。これらのアミノ基または置換アミノ基含有不飽和化合物は、1種または2種以上で使用される。

カルボキシル基含有の連鎖移動剤の好ましい例としては、チオグリコール酸、チオリンゴ酸、メ

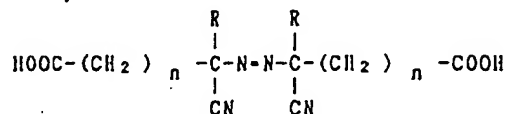
ルカプトプロピオン酸などがある。

アミノ基含有の連鎖移動剤としては、メルカプトメチルアミン、 β -メルカプトエチルアミン、 γ -メルカプトプロピルアミン、N-(β -メルカプトエチル)-N-メチルアミン、N-(β -メルカプトエチル)-N-エチルアミン、N-(β -メルカプトエチル)-N-フェニルアミン、N-(β -メルカプトエチル)-N-シクロヘキシルアミン、ビス-(4-アミノフェニル)ジサルファイド、ビス-(2-アミノフェニル)ジサルファイド、ビス-(3-アミノフェニル)ジサルファイド、p-メルカプトアニリン、o-メルカプトアニリン、m-メルカプトアニリンおよびこれらの塩酸塩などが挙げられ、好ましくは β -メルカプトエチルアミン、 γ -メルカプトプロピルアミン、 β -メルカプトエチルアミン塩酸塩、 γ -メルカプトプロピルアミン塩酸塩およびビス-(4-アミノフェニル)ジサルファイドなどである。

カルボキシル基含有の重合開始剤としては、カ

ルボキシル基含有アゾ化合物およびカルボキシル基含有パーオキサイド化合物などがすべて使用できる。

好ましいカルボキシル基含有アゾ化合物としては、一般式



(式中、Rは水素、メチル、エチル基であり、nは1または2である。)

で表わされるものが挙げられ、好適な例として、アゾビスシアノ吉草酸、アゾビスシアノプロピオン酸などがある。

カルボキシル基含有パーオキサイドの好適な例としては、サクシン酸、パーオキサイドなどがある。

アミノ基含有の重合開始剤としては、 α 、 α' -アゾビス(γ -アミノ- α 、 γ -ジメチルバレロニトリル)、 α 、 α' -アゾビス(γ -メチル

アミノ- α , γ -ジメチルバレロニトリル)、 α , α' -アゾビス(γ -エチルアミノ- α , γ -ジメチルバレロニトリル)、 α , α' -アゾビス(γ -プロピルアミノ- α , γ -ジメチルバレロニトリル)、 α , α' -アゾビス(γ -ジメチルアミノ- α , γ -ジメチルバレロニトリル)、 α , α' -アゾビス(γ -ジエチルアミノ- α , γ -ジメチルバレロニトリル)、 α , α' -アゾビス(γ -ジプロピルアミノ- α , γ -ジメチルバレロニトリル)およびp-アミノベンゾイルパーオキサイドなどが挙げられる。好ましくは α , α' -アゾビス(γ -アミノ- α , γ -ジメチルバレロニトリル)である。

本発明で変性基として使用される各種官能基は、その熱安定性の面からエポキシ基、カルボキシル基を使用して変性した方が良好な熱可塑性樹脂組成物が得られる。これらのうちでは組成物の加工性の点からエポキシ基が好ましい。変性のために用いるエポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基、アミノ基などの官能基を含有する不飽和化合物、

レン、ポリフッ化ビニリデンなど)、顔料、難燃剤、老化防止剤、安定剤、帯電防止剤などを添加することができる。

本発明の樹脂組成物は優れた耐熱性、機械的強度、寸法安定性、耐衝撃性を兼ね備えているため、エアダクト、各種外装材、ドアハンドル、ブレーキレバー、その他機能部材などの成形品を提供できる。

e. 実施例

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、実施例、比較例にて得られた樹脂組成物は下記の試験方法によって評価した。

<試験方法>

- ① 引張強度: ASTM D638
引張速度 50 mm/分
- ② 曲げ強度: ASTM D790
曲げ速度 15 mm/分
- ③ 曲げ弾性率: ASTM D790
曲げ速度 15 mm/分

連鎖移動剤および重合開始剤は、(c)成分中に0.01~30重量%、好ましくは0.1~20重量%、さらに好ましくは0.5~10重量%の範囲で含有される。0.01重量%未満では耐衝撃性が劣り、また剥離現象がみられる場合がある。30重量%を超えると耐衝撃性が劣る。

本発明における変性ゴム質重合体(c)の使用量は5~20重量%であり、好ましくは10~15重量%である。使用量が5重量%未満では耐衝撃性の改良効果が乏しく、また、20重量%を超えると機械的強度、耐熱性などが低下して好ましくない。

本発明の樹脂組成物の配合方法は特に制限するものでないが、例えばタンブラー、ヘンシェルミキサーなどで混合し、さらにパッチニーダー、パンバリーミキサー、単軸または2軸スクリー押出機で熔融混合する方法を挙げることができる。

本発明の組成物には必要に応じて、さらに充填剤、他の既知の重合体(例えばポリオレフィン類、変性ポリオレフィン類、ポリテトラフルオロエチ

④ アイゾット衝撃強度: ASTM D256

23℃、ノッチ付

⑤ 荷重たわみ温度(HDT):

ASTM D648、

アニールなし

- ⑩ 寸法安定性: 厚さ2mm、直径4インチの円盤を成形し、23℃、相対湿度50%で24時間放置後、最大そり方向の一端を基板に固定し、他端の基板からの距離を読み取り、顕微鏡により非接触で測定し、その距離をソリ変形量とした。

実施例1~4

ナイロン46とマイカおよび変性ゴム質重合体を表-1に示した割合で混合し、次に押出機を用いて300~330℃のシリンダー温度条件で熔融混合して成形し、ペレットを得た。このペレットを射出成形機によりテストピースの成形を行なった。表-1に示した結果から、本発明の成形品

は本発明の目的とする物性のものが得られていることがわかった。

ナイロン46: η_{rel} 3.0

マイカ: 比重2.85、

フレック径 200~600 μ

変性ゴム質重合体:

10重量%エポキシ基変性EPゴム

比較例1~4

実施例1で使用したナイロン46、マイカ、変性ゴム質重合体を用いて表-1に示した組成で樹脂組成物を調整し、その物性を実施例1と同様の方法で評価した。その結果を表-1に示した。

比較例1は、ナイロン46およびマイカが本発明の範囲外の組成物であり、耐衝撃性が改良されておらず好ましくない。

比較例2は、本発明の変性ゴム質重合体がいれておらず、目的とする耐衝撃性が得られていない。

比較例3、4は、マイカが本発明の範囲外の組成物であり、剛性、耐熱性、寸法安定性が低く、

目的とする物性を示しておらず好ましくない。

比較例5は、未変性ゴム質重合体を添加して実施例1と同様の方法で評価したが、目的とする耐衝撃性が改良されておらず好ましくない。

比較例6は、実施例3と同一含有率でもってナイロン46の代わりにナイロン66を用いた場合で、耐熱性、剛性が本発明のナイロン46を用いた場合に比べ劣り、好ましくない。

比較例7は、実施例3でのマイカの代わりにカオリンを用いた場合で、剛性、耐熱性、寸法安定性などのバランスが十分でない。

比較例8は、ナイロン46単品を用いた場合で、剛性、耐熱性および寸法安定性が十分でなく、目的とする物性が得られなかった。

以下 余 白

表 - 1

	実 施 例				比 較 例							
	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6	7	8
ナイロン46 ^{*1} (重量%)	50	80	85	75	40	80	70	75	75	—	65	100
マイカ ^{*2} (")	40	25	27	20	50	20	10	—	20	27	—	—
変性ゴム重合体 ^{*3} (")	10	15	8	5	10	—	20	25	—	8	8	—
カオリン (")	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	27	—
ナイロン66 (")	—	—	—	—	—	—	—	—	—	65	—	—
未変性ゴム ^{*4} (")	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—
引 張 強 さ (kg/cm ²)	870	850	900	880	1400	1200	810	690	860	850	800	1000
曲 げ 強 さ (")	1400	1200	1250	1300	1900	1800	1270	730	1250	1100	1000	1300
曲 げ 弾 性 率 (")	88000	83000	84000	82500	92000	89000	42600	25000	82000	80500	48000	32000
アイソット衝撃強さ (kg·cm/cm ²)	8.7	7.5	7.0	6.0	8.7	8.5	10.0	55.0	3.0	6.5	6.5	7.0
荷重たわみ温度 (℃)	270	240	255	235	270	250	220	80	230	220	230	180
ソリ変形量 (mm)	2.0	2.8	2.5	2.9	2.0	3.0	3.8	4.2	2.9	2.8	3.8	3.6

注) ^{*1} ナイロン46: η_{rel} 3.0

^{*2} マ イ カ: 比重2.85、フレック径 200~600 μ

^{*3} 変性ゴム質重合体: 10重量%エポキシ基変性EPゴム

^{*4} 未変性ゴム: 日本合成ゴム樹製、EPDM EPO2P

f. 発明の効果

本発明のポリアミド樹脂組成物は、特定のマイカ充填物とゴム質重合体をナイロン46に配合し、ある特定の範囲内で成形することにより、剛性、耐衝撃性、耐熱性、寸法安定性の物性バランスを有した樹脂組成物を得ることができる。

従って、本発明の樹脂組成物は優れた物性バランスを有することから、高度の品質を要求される自動車の外装・内装部品、電気・電子分野の各種部品などの成形品を提供するもので、産業上の利用価値は極めて大きい。

特許出願人 日本合成ゴム株式会社